

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-127426  
(43)Date of publication of application : 07.08.1982

(51)Int.Cl. B01D 53/36  
B01J 27/18

(21)Application number : 56-010813 (71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI KAGAKU  
KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 29.01.1981 (72)Inventor : INOUE AKIRA  
MITSUI KIICHIRO  
ONO TETSUTSUGU

## (54) METHOD FOR REMOVAL OF NITROGEN OXIDE

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a catalyst of high heat resistance having sufficient activity at elevated temp. over a long period of time in performing catalytic reduction of NOx in the presence of NH3 by forming the carrier of catalysts of composite oxides contg. P as a constituting element. CONSTITUTION: This catalyst contains both components of A)  $\geq 1$  kinds of 3- or 4-element composite oxides consisting of Ti, P, Si and/or Zr, and B) oxides of  $\geq 1$  kinds of W, Ce, Sn. Here, the component A per se has activity for the NOx in waste gases, and also plays the role of a carrier. This is a solid acid and exhibits marked acidity not observed in respective independent oxides, and has high heat resistance coupled with high specific surface area. With the P in the component A, various effects can be observed; above all, it suppresses particularly the oxidation of NH3 to NOx and the crystallization of catalyst components. As a result, it maintains high activity for a long period of time.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

以上の高価の排ガスのものもある。

これらの排ガスを対象とするNO<sub>x</sub>除去用触媒の性能としては従来の触媒以上の耐熱性を具備することが必要であり、かつ400℃以上の高価領域で使用しても充分活性を有する性能が必要である。

上述した酸化チタンを基材とする触媒について400℃以上の高価領域での性能を本発明者が検討したところ、NO<sub>x</sub>の還元剤として添加したアンモニアの一部が酸化され、NO<sub>x</sub>に酸化するため充分な触媒活性が得られず、長時間使用すると、上述した300～400℃の温度範囲で使用した場合の触媒以上に触媒の比表面積が減少し、触媒成分の結晶化が起り、触媒活性が低下した。

本発明者は上記の点に鑑み、高価において充分活性を有し、かつ耐熱性を具備した触媒を得んとし、鋭意研究した結果、チタニウムとケイ素とからなる三元系複合酸化物あるいはチタニウムとリンとジルコニウムとからなる三元系複合酸化物あるいはチタニウムとリンとケイ素とからなる三元系複合酸化物とケイ素とを含有する複合酸化物として知られ、構成する各成分の単独の酸化物には見られない顕著な活性を示し、また高比表面積を有すると共に優れた耐熱性を有する。すなわち、これらの複合酸化物は各成分の単独の酸化物を単に混合したものでなく、三元系あるいは四元系複合酸化物を形成することにより、その性質が顕著に異なるものと認めることのできるものである。

本発明の完成触媒は高比表面積を有すること、触媒活性を高め、また、耐熱性を有すること、高い活性を長時間持続させる等の効果を果たすのである。本発明の複合酸化物の特徴とするところはリンを構成元素としていえる点である。複合酸化物を構成する個々の元素の還元触媒の性能に対する役割を調べるとは、その性質が異なるが、完成触媒の性能を比較検討することにより、間接的に知ることができ、

現在、最も多く工業的に使用されている触媒は酸化チタンを基材としており、例えば、バナジウム、タンタル、モリブデン、鉄などをチタンと組合せられた酸化物、あるいは一部炭酸塩からなる触媒は排ガス中に共存するSO<sub>x</sub>、酸素、炭酸ガス、水蒸気などによりNO<sub>x</sub>還元活性に影響を受けやすいばかりか、活性アルミナを基材とする触媒に比べ活性もよく、耐熱性にも優れているためアンモニア還元剤とする選択的触媒還元法において、用いられる触媒のなかで主流となつてゐる。

しかしながら、上述した酸化チタンを基材とする触媒は耐熱性が弱く、本発明者が検討したところによれば300～400℃の温度範囲で長時間使用すると、触媒の比表面積が減少し、触媒成分の結晶化が起る。このため触媒活性が低下する欠点を有している。一方、ガスタービン、製鋼用平炉およびガラス溶融炉等からのNO<sub>x</sub>含有排ガスは500～600℃の高温であり、また通常のボーラーでも条件によつては400℃

る三元系複合酸化物あるいはチタニウムとリンとケイ素とジルコニウムとからなる四元系複合酸化物とタンタル、セリウム、スズの元素よりなる群から選ばれた少くとも1種の酸化物とよりなる触媒が上記の欠点を克服して、長期にわたり優れた性能を保持することを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明の触媒の特徴とするところは、チタニウムとリンとケイ素とからなる三元系複合酸化物（以下TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>と略記する）、チタニウムとリンとジルコニウムとからなる三元系複合酸化物（以下TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZrO<sub>2</sub>と略記する）およびチタニウムとリンとケイ素とジルコニウムとからなる四元系複合酸化物（以下TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>と略記する）から選ばれた複合酸化物を使用することにある。

TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZrO<sub>2</sub>およびTiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>はそれ自身排ガス中のNO<sub>x</sub>に対して活性を持つと同時に、本発明においては、担体の役割をもたねわたり、しかもこれらの複

① 日本国特許庁 (JP) ② 特許出願公開

③ 公開特許公報 (A) 昭57-127426

④ 特許番号 昭57-127426 ⑤ 公開 昭和57年(1982)8月7日

⑥ 発明者 小野哲嗣

(全7頁)

⑦ 発明者 小野哲嗣

⑧ 出願人 日本触媒化学工業株式会社

⑨ 代理人 山口剛男

⑩ 発明者 三井物産株式会社

⑪ 発明者 三井物産株式会社

⑫ 発明者 三井物産株式会社

⑬ 発明者 三井物産株式会社

⑭ 発明者 三井物産株式会社

⑮ 発明者 三井物産株式会社

⑯ 発明者 三井物産株式会社

⑰ 発明者 三井物産株式会社

⑱ 発明者 三井物産株式会社

⑲ 発明者 三井物産株式会社

NO<sub>x</sub>とする。)を還元剤としてアンモニアを用いて触媒還元除去する方法に関する。

特に本発明は、NO<sub>x</sub>を含有する有害ガスにアンモニアを加え、400℃以上の高温で効率的にNO<sub>x</sub>を無害な窒素に還元し、しかも耐久性の優れた性能を有する触媒によるNO<sub>x</sub>の除去方法を提供することである。

火力発電所その他の産業施設から排出される燃焼排ガス中に含有するNO<sub>x</sub>は環境汚染の原因となつてゐる。そのため、排ガス中のNO<sub>x</sub>の除去技術に関する研究開発が各方面において進められており、具体的な方法が数多く提案されている。

なかでもアンモニアを還元剤とする選択的触媒還元法は、排ガス中に共存するガス（酸素、水蒸気、炭酸ガス、CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub>、HCN、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>、C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>、C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>、C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>、C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>、C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>、C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>、C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>、C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>、C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>、C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>、C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>、C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>、C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>、C<sub>19</sub>H<sub>40</sub>、C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>、C<sub>21</sub>H<sub>44</sub>、C<sub>22</sub>H<sub>46</sub>、C<sub>23</sub>H<sub>48</sub>、C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>、C<sub>25</sub>H<sub>52</sub>、C<sub>26</sub>H<sub>54</sub>、C<sub>27</sub>H<sub>56</sub>、C<sub>28</sub>H<sub>58</sub>、C<sub>29</sub>H<sub>60</sub>、C<sub>30</sub>H<sub>62</sub>、C<sub>31</sub>H<sub>64</sub>、C<sub>32</sub>H<sub>66</sub>、C<sub>33</sub>H<sub>68</sub>、C<sub>34</sub>H<sub>70</sub>、C<sub>35</sub>H<sub>72</sub>、C<sub>36</sub>H<sub>74</sub>、C<sub>37</sub>H<sub>76</sub>、C<sub>38</sub>H<sub>78</sub>、C<sub>39</sub>H<sub>80</sub>、C<sub>40</sub>H<sub>82</sub>、C<sub>41</sub>H<sub>84</sub>、C<sub>42</sub>H<sub>86</sub>、C<sub>43</sub>H<sub>88</sub>、C<sub>44</sub>H<sub>90</sub>、C<sub>45</sub>H<sub>92</sub>、C<sub>46</sub>H<sub>94</sub>、C<sub>47</sub>H<sub>96</sub>、C<sub>48</sub>H<sub>98</sub>、C<sub>49</sub>H<sub>100</sub>、C<sub>50</sub>H<sub>102</sub>、C<sub>51</sub>H<sub>104</sub>、C<sub>52</sub>H<sub>106</sub>、C<sub>53</sub>H<sub>108</sub>、C<sub>54</sub>H<sub>110</sub>、C<sub>55</sub>H<sub>112</sub>、C<sub>56</sub>H<sub>114</sub>、C<sub>57</sub>H<sub>116</sub>、C<sub>58</sub>H<sub>118</sub>、C<sub>59</sub>H<sub>120</sub>、C<sub>60</sub>H<sub>122</sub>、C<sub>61</sub>H<sub>124</sub>、C<sub>62</sub>H<sub>126</sub>、C<sub>63</sub>H<sub>128</sub>、C<sub>64</sub>H<sub>130</sub>、C<sub>65</sub>H<sub>132</sub>、C<sub>66</sub>H<sub>134</sub>、C<sub>67</sub>H<sub>136</sub>、C<sub>68</sub>H<sub>138</sub>、C<sub>69</sub>H<sub>140</sub>、C<sub>70</sub>H<sub>142</sub>、C<sub>71</sub>H<sub>144</sub>、C<sub>72</sub>H<sub>146</sub>、C<sub>73</sub>H<sub>148</sub>、C<sub>74</sub>H<sub>150</sub>、C<sub>75</sub>H<sub>152</sub>、C<sub>76</sub>H<sub>154</sub>、C<sub>77</sub>H<sub>156</sub>、C<sub>78</sub>H<sub>158</sub>、C<sub>79</sub>H<sub>160</sub>、C<sub>80</sub>H<sub>162</sub>、C<sub>81</sub>H<sub>164</sub>、C<sub>82</sub>H<sub>166</sub>、C<sub>83</sub>H<sub>168</sub>、C<sub>84</sub>H<sub>170</sub>、C<sub>85</sub>H<sub>172</sub>、C<sub>86</sub>H<sub>174</sub>、C<sub>87</sub>H<sub>176</sub>、C<sub>88</sub>H<sub>178</sub>、C<sub>89</sub>H<sub>180</sub>、C<sub>90</sub>H<sub>182</sub>、C<sub>91</sub>H<sub>184</sub>、C<sub>92</sub>H<sub>186</sub>、C<sub>93</sub>H<sub>188</sub>、C<sub>94</sub>H<sub>190</sub>、C<sub>95</sub>H<sub>192</sub>、C<sub>96</sub>H<sub>194</sub>、C<sub>97</sub>H<sub>196</sub>、C<sub>98</sub>H<sub>198</sub>、C<sub>99</sub>H<sub>200</sub>、C<sub>100</sub>H<sub>202</sub>、C<sub>101</sub>H<sub>204</sub>、C<sub>102</sub>H<sub>206</sub>、C<sub>103</sub>H<sub>208</sub>、C<sub>104</sub>H<sub>210</sub>、C<sub>105</sub>H<sub>212</sub>、C<sub>106</sub>H<sub>214</sub>、C<sub>107</sub>H<sub>216</sub>、C<sub>108</sub>H<sub>218</sub>、C<sub>109</sub>H<sub>220</sub>、C<sub>110</sub>H<sub>222</sub>、C<sub>111</sub>H<sub>224</sub>、C<sub>112</sub>H<sub>226</sub>、C<sub>113</sub>H<sub>228</sub>、C<sub>114</sub>H<sub>230</sub>、C<sub>115</sub>H<sub>232</sub>、C<sub>116</sub>H<sub>234</sub>、C<sub>117</sub>H<sub>236</sub>、C<sub>118</sub>H<sub>238</sub>、C<sub>119</sub>H<sub>240</sub>、C<sub>120</sub>H<sub>242</sub>、C<sub>121</sub>H<sub>244</sub>、C<sub>122</sub>H<sub>246</sub>、C<sub>123</sub>H<sub>248</sub>、C<sub>124</sub>H<sub>250</sub>、C<sub>125</sub>H<sub>252</sub>、C<sub>126</sub>H<sub>254</sub>、C<sub>127</sub>H<sub>256</sub>、C<sub>128</sub>H<sub>258</sub>、C<sub>129</sub>H<sub>260</sub>、C<sub>130</sub>H<sub>262</sub>、C<sub>131</sub>H<sub>264</sub>、C<sub>132</sub>H<sub>266</sub>、C<sub>133</sub>H<sub>268</sub>、C<sub>134</sub>H<sub>270</sub>、C<sub>135</sub>H<sub>272</sub>、C<sub>136</sub>H<sub>274</sub>、C<sub>137</sub>H<sub>276</sub>、C<sub>138</sub>H<sub>278</sub>、C<sub>139</sub>H<sub>280</sub>、C<sub>140</sub>H<sub>282</sub>、C<sub>141</sub>H<sub>284</sub>、C<sub>142</sub>H<sub>286</sub>、C<sub>143</sub>H<sub>288</sub>、C<sub>144</sub>H<sub>290</sub>、C<sub>145</sub>H<sub>292</sub>、C<sub>146</sub>H<sub>294</sub>、C<sub>147</sub>H<sub>296</sub>、C<sub>148</sub>H<sub>298</sub>、C<sub>149</sub>H<sub>300</sub>、C<sub>150</sub>H<sub>302</sub>、C<sub>151</sub>H<sub>304</sub>、C<sub>152</sub>H<sub>306</sub>、C<sub>153</sub>H<sub>308</sub>、C<sub>154</sub>H<sub>310</sub>、C<sub>155</sub>H<sub>312</sub>、C<sub>156</sub>H<sub>314</sub>、C<sub>157</sub>H<sub>316</sub>、C<sub>158</sub>H<sub>318</sub>、C<sub>159</sub>H<sub>320</sub>、C<sub>160</sub>H<sub>322</sub>、C<sub>161</sub>H<sub>324</sub>、C<sub>162</sub>H<sub>326</sub>、C<sub>163</sub>H<sub>328</sub>、C<sub>164</sub>H<sub>330</sub>、C<sub>165</sub>H<sub>332</sub>、C<sub>166</sub>H<sub>334</sub>、C<sub>167</sub>H<sub>336</sub>、C<sub>168</sub>H<sub>338</sub>、C<sub>169</sub>H<sub>340</sub>、C<sub>170</sub>H<sub>342</sub>、C<sub>171</sub>H<sub>344</sub>、C<sub>172</sub>H<sub>346</sub>、C<sub>173</sub>H<sub>348</sub>、C<sub>174</sub>H<sub>350</sub>、C<sub>175</sub>H<sub>352</sub>、C<sub>176</sub>H<sub>354</sub>、C<sub>177</sub>H<sub>356</sub>、C<sub>178</sub>H<sub>358</sub>、C<sub>179</sub>H<sub>360</sub>、C<sub>180</sub>H<sub>362</sub>、C<sub>181</sub>H<sub>364</sub>、C<sub>182</sub>H<sub>366</sub>、C<sub>183</sub>H<sub>368</sub>、C<sub>184</sub>H<sub>370</sub>、C<sub>185</sub>H<sub>372</sub>、C<sub>186</sub>H<sub>374</sub>、C<sub>187</sub>H<sub>376</sub>、C<sub>188</sub>H<sub>378</sub>、C<sub>189</sub>H<sub>380</sub>、C<sub>190</sub>H<sub>382</sub>、C<sub>191</sub>H<sub>384</sub>、C<sub>192</sub>H<sub>386</sub>、C<sub>193</sub>H<sub>388</sub>、C<sub>194</sub>H<sub>390</sub>、C<sub>195</sub>H<sub>392</sub>、C<sub>196</sub>H<sub>394</sub>、C<sub>197</sub>H<sub>396</sub>、C<sub>198</sub>H<sub>398</sub>、C<sub>199</sub>H<sub>400</sub>、C<sub>200</sub>H<sub>402</sub>、C<sub>201</sub>H<sub>404</sub>、C<sub>202</sub>H<sub>406</sub>、C<sub>203</sub>H<sub>408</sub>、C<sub>204</sub>H<sub>410</sub>、C<sub>205</sub>H<sub>412</sub>、C<sub>206</sub>H<sub>414</sub>、C<sub>207</sub>H<sub>416</sub>、C<sub>208</sub>H<sub>418</sub>、C<sub>209</sub>H<sub>420</sub>、C<sub>210</sub>H<sub>422</sub>、C<sub>211</sub>H<sub>424</sub>、C<sub>212</sub>H<sub>426</sub>、C<sub>213</sub>H<sub>428</sub>、C<sub>214</sub>H<sub>430</sub>、C<sub>215</sub>H<sub>432</sub>、C<sub>216</sub>H<sub>434</sub>、C<sub>217</sub>H<sub>436</sub>、C<sub>218</sub>H<sub>438</sub>、C<sub>219</sub>H<sub>440</sub>、C<sub>220</sub>H<sub>442</sub>、C<sub>221</sub>H<sub>444</sub>、C<sub>222</sub>H<sub>446</sub>、C<sub>223</sub>H<sub>448</sub>、C<sub>224</sub>H<sub>450</sub>、C<sub>225</sub>H<sub>452</sub>、C<sub>226</sub>H<sub>454</sub>、C<sub>227</sub>H<sub>456</sub>、C<sub>228</sub>H<sub>458</sub>、C<sub>229</sub>H<sub>460</sub>、C<sub>230</sub>H<sub>462</sub>、C<sub>231</sub>H<sub>464</sub>、C<sub>232</sub>H<sub>466</sub>、C<sub>233</sub>H<sub>468</sub>、C<sub>234</sub>H<sub>470</sub>、C<sub>235</sub>H<sub>472</sub>、C<sub>236</sub>H<sub>474</sub>、C<sub>237</sub>H<sub>476</sub>、C<sub>238</sub>H<sub>478</sub>、C<sub>239</sub>H<sub>480</sub>、C<sub>240</sub>H<sub>482</sub>、C<sub>241</sub>H<sub>484</sub>、C<sub>242</sub>H<sub>486</sub>、C<sub>243</sub>H<sub>488</sub>、C<sub>244</sub>H<sub>490</sub>、C<sub>245</sub>H<sub>492</sub>、C<sub>246</sub>H<sub>494</sub>、C<sub>247</sub>H<sub>496</sub>、C<sub>248</sub>H<sub>498</sub>、C<sub>249</sub>H<sub>500</sub>、C<sub>250</sub>H<sub>502</sub>、C<sub>251</sub>H<sub>504</sub>、C<sub>252</sub>H<sub>506</sub>、C<sub>253</sub>H<sub>508</sub>、C<sub>254</sub>H<sub>510</sub>、C<sub>255</sub>H<sub>512</sub>、C<sub>256</sub>H<sub>514</sub>、C<sub>257</sub>H<sub>516</sub>、C<sub>258</sub>H<sub>518</sub>、C<sub>259</sub>H<sub>520</sub>、C<sub>260</sub>H<sub>522</sub>、C<sub>261</sub>H<sub>524</sub>、C<sub>262</sub>H<sub>526</sub>、C<sub>263</sub>H<sub>528</sub>、C<sub>264</sub>H<sub>530</sub>、C<sub>265</sub>H<sub>532</sub>、C<sub>266</sub>H<sub>534</sub>、C<sub>267</sub>H<sub>536</sub>、C<sub>268</sub>H<sub>538</sub>、C<sub>269</sub>H<sub>540</sub>、C<sub>270</sub>H<sub>542</sub>、C<sub>271</sub>H<sub>544</sub>、C<sub>272</sub>H<sub>546</sub>、C<sub>273</sub>H<sub>548</sub>、C<sub>274</sub>H<sub>550</sub>、C<sub>275</sub>H<sub>552</sub>、C<sub>276</sub>H<sub>554</sub>、C<sub>277</sub>H<sub>556</sub>、C<sub>278</sub>H<sub>558</sub>、C<sub>279</sub>H<sub>560</sub>、C<sub>280</sub>H<sub>562</sub>、C<sub>281</sub>H<sub>564</sub>、C<sub>282</sub>H<sub>566</sub>、C<sub>283</sub>H<sub>568</sub>、C<sub>284</sub>H<sub>570</sub>、C<sub>285</sub>H<sub>572</sub>、C<sub>286</sub>H<sub>574</sub>、C<sub>287</sub>H<sub>576</sub>、C<sub>288</sub>H<sub>578</sub>、C<sub>289</sub>H<sub>580</sub>、C<sub>290</sub>H<sub>582</sub>、C<sub>291</sub>H<sub>584</sub>、C<sub>292</sub>H<sub>586</sub>、C<sub>293</sub>H<sub>588</sub>、C<sub>294</sub>H<sub>590</sub>、C<sub>295</sub>H<sub>592</sub>、C<sub>296</sub>H<sub>594</sub>、C<sub>297</sub>H<sub>596</sub>、C<sub>298</sub>H<sub>598</sub>、C<sub>299</sub>H<sub>600</sub>、C<sub>300</sub>H<sub>602</sub>、C<sub>301</sub>H<sub>604</sub>、C<sub>302</sub>H<sub>606</sub>、C<sub>303</sub>H<sub>608</sub>、C<sub>304</sub>H<sub>610</sub>、C<sub>305</sub>H<sub>612</sub>、C<sub>306</sub>H<sub>614</sub>、C<sub>307</sub>H<sub>616</sub>、C<sub>308</sub>H<sub>618</sub>、C<sub>309</sub>H<sub>620</sub>、C<sub>310</sub>H<sub>622</sub>、C<sub>311</sub>H<sub>624</sub>、C<sub>312</sub>H<sub>626</sub>、C<sub>313</sub>H<sub>628</sub>、C<sub>314</sub>H<sub>630</sub>、C<sub>315</sub>H<sub>632</sub>、C<sub>316</sub>H<sub>634</sub>、C<sub>317</sub>H<sub>636</sub>、C<sub>318</sub>H<sub>638</sub>、C<sub>319</sub>H<sub>640</sub>、C<sub>320</sub>H<sub>642</sub>、C<sub>321</sub>H<sub>644</sub>、C<sub>322</sub>H<sub>646</sub>、C<sub>323</sub>H<sub>648</sub>、C<sub>324</sub>H<sub>650</sub>、C<sub>325</sub>H<sub>652</sub>、C<sub>326</sub>H<sub>654</sub>、C<sub>327</sub>H<sub>656</sub>、C<sub>328</sub>H<sub>658</sub>、C<sub>329</sub>H<sub>660</sub>、C<sub>330</sub>H<sub>662</sub>、C<sub>331</sub>H<sub>664</sub>、C<sub>332</sub>H<sub>666</sub>、C<sub>333</sub>H<sub>668</sub>、C<sub>334</sub>H<sub>670</sub>、C<sub>335</sub>H<sub>672</sub>、C<sub>336</sub>H<sub>674</sub>、C<sub>337</sub>H<sub>676</sub>、C<sub>338</sub>H<sub>678</sub>、C<sub>339</sub>H<sub>680</sub>、C<sub>340</sub>H<sub>682</sub>、C<sub>341</sub>H<sub>684</sub>、C<sub>342</sub>H<sub>686</sub>、C<sub>343</sub>H<sub>688</sub>、C<sub>344</sub>H<sub>690</sub>、C<sub>345</sub>H<sub>692</sub>、C<sub>346</sub>H<sub>694</sub>、C<sub>347</sub>H<sub>696</sub>、C<sub>348</sub>H<sub>698</sub>、C<sub>349</sub>H<sub>700</sub>、C<sub>350</sub>H<sub>702</sub>、C<sub>351</sub>H<sub>704</sub>、C<sub>352</sub>H<sub>706</sub>、C<sub>353</sub>H<sub>708</sub>、C<sub>354</sub>H<sub>710</sub>、C<sub>355</sub>H<sub>712</sub>、C<sub>356</sub>H<sub>714</sub>、C<sub>357</sub>H<sub>716</sub>、C<sub>358</sub>H<sub>718</sub>、C<sub>359</sub>H<sub>720</sub>、C<sub>360</sub>H<sub>722</sub>、C<sub>361</sub>H<sub>724</sub>、C<sub>362</sub>H<sub>726</sub>、C<sub>363</sub>H<sub>728</sub>、C<sub>364</sub>H<sub>730</sub>、C<sub>365</sub>H<sub>732</sub>、C<sub>366</sub>H<sub>734</sub>、C<sub>367</sub>H<sub>736</sub>、C<sub>368</sub>H<sub>738</sub>、C<sub>369</sub>H<sub>740</sub>、C<sub>370</sub>H<sub>742</sub>、C<sub>371</sub>H<sub>744</sub>、C<sub>372</sub>H<sub>746</sub>、C<sub>373</sub>H<sub>748</sub>、C<sub>374</sub>H<sub>750</sub>、C<sub>375</sub>H<sub>752</sub>、C<sub>376</sub>H<sub>754</sub>、C<sub>377</sub>H<sub>756</sub>、C<sub>378</sub>H<sub>758</sub>、C<sub>379</sub>H<sub>760</sub>、C<sub>380</sub>H<sub>762</sub>、C<sub>381</sub>H<sub>764</sub>、C<sub>382</sub>H<sub>766</sub>、C<sub>383</sub>H<sub>768</sub>、C<sub>384</sub>H<sub>770</sub>、C<sub>385</sub>H<sub>772</sub>、C<sub>386</sub>H<sub>774</sub>、C<sub>387</sub>H<sub>776</sub>、C<sub>388</sub>H<sub>778</sub>、C<sub>389</sub>H<sub>780</sub>、C<sub>390</sub>H<sub>782</sub>、C<sub>391</sub>H<sub>784</sub>、C<sub>392</sub>H<sub>786</sub>、C<sub>393</sub>H<sub>788</sub>、C<sub>394</sub>H<sub>790</sub>、C<sub>395</sub>H<sub>792</sub>、C<sub>396</sub>H<sub>794</sub>、C<sub>397</sub>H<sub>796</sub>、C<sub>398</sub>H<sub>798</sub>、C<sub>399</sub>H<sub>800</sub>、C<sub>400</sub>H<sub>802</sub>、C<sub>401</sub>H<sub>804</sub>、C<sub>402</sub>H<sub>806</sub>、C<sub>403</sub>H<sub>808</sub>、C<sub>404</sub>H<sub>810</sub>、C<sub>405</sub>H<sub>812</sub>、C<sub>406</sub>H<sub>814</sub>、C<sub>407</sub>H<sub>816</sub>、C<sub>408</sub>H<sub>818</sub>、C<sub>409</sub>H<sub>820</sub>、C<sub>410</sub>H<sub>822</sub>、C<sub>411</sub>H<sub>824</sub>、C<sub>412</sub>H<sub>826</sub>、C<sub>413</sub>H<sub>828</sub>、C<sub>414</sub>H<sub>830</sub>、C<sub>415</sub>H<sub>832</sub>、C<sub>416</sub>H<sub>834</sub>、C<sub>417</sub>H<sub>836</sub>、C<sub>418</sub>H<sub>838</sub>、C<sub>419</sub>H<sub>840</sub>、C<sub>420</sub>H<sub>842</sub>、C<sub>421</sub>H<sub>844</sub>、C<sub>422</sub>H<sub>846</sub>、C<sub>423</sub>H<sub>848</sub>、C<sub>424</sub>H<sub>850</sub>、C<sub>425</sub>H<sub>852</sub>、C<sub>426</sub>H<sub>854</sub>、C<sub>427</sub>H<sub>856</sub>、C<sub>428</sub>H<sub>858</sub>、C<sub>429</sub>H<sub>860</sub>、C<sub>430</sub>H<sub>862</sub>、C<sub>431</sub>H<sub>864</sub>、C<sub>432</sub>H<sub>866</sub>、C<sub>433</sub>H<sub>868</sub>、C<sub>434</sub>H<sub>870</sub>、C<sub>435</sub>H<sub>872</sub>、C<sub>436</sub>H<sub>874</sub>、C<sub>437</sub>H<sub>876</sub>、C<sub>438</sub>H<sub>878</sub>、C<sub>439</sub>H<sub>880</sub>、C<sub>440</sub>H<sub>882</sub>、C<sub>441</sub>H<sub>884</sub>、C<sub>442</sub>H<sub>886</sub>、C<sub>443</sub>H<sub>888</sub>、C<sub>444</sub>H<sub>890</sub>、C<sub>445</sub>H<sub>892</sub>、C<sub>446</sub>H<sub>894</sub>、C<sub>447</sub>H<sub>896</sub>、C<sub>448</sub>H<sub>898</sub>、C<sub>449</sub>H<sub>900</sub>、C<sub>450</sub>H<sub>902</sub>、C<sub>451</sub>H<sub>904</sub>、C<sub>452</sub>H<sub>906</sub>、C<sub>453</sub>H<sub>908</sub>、C<sub>454</sub>H<sub>910</sub>、C<sub>455</sub>H<sub>912</sub>、C<sub>456</sub>H<sub>914</sub>、C<sub>457</sub>H<sub>916</sub>、C<sub>458</sub>H<sub>918</sub>、C<sub>459</sub>H<sub>920</sub>、C<sub>460</sub>H<sub>922</sub>、C<sub>461</sub>H<sub>924</sub>、C<sub>462</sub>H<sub>926</sub>、C<sub>463</sub>H<sub>928</sub>、C<sub>464</sub>H<sub>930</sub>、C<sub>465</sub>H<sub>932</sub>、C<sub>466</sub>H<sub>934</sub>、C<sub>467</sub>H<sub>936</sub>、C<sub>468</sub>H<sub>938</sub>、C<sub>469</sub>H<sub>940</sub>、C<sub>470</sub>H<sub>942</sub>、C<sub>471</sub>H<sub>944</sub>、C<sub>472</sub>H<sub>946</sub>、C<sub>473</sub>H<sub>948</sub>、C<sub>474</sub>H<sub>950</sub>、C<sub>475</sub>H<sub>952</sub>、C<sub>476</sub>H<sub>954</sub>、C<sub>477</sub>H<sub>956</sub>、C<sub>478</sub>H<sub>958</sub>、C<sub>479</sub>H<sub>960</sub>、C<sub>480</sub>H<sub>962</sub>、C<sub>481</sub>H<sub>96</sub>

を有してはいるが、完成触媒となつて更にすぐれた耐熱性を示す。

本発明の触媒は組成として、 $TiO_2-P_2O_5-SiO_2$ 、 $TiO_2-P_2O_5-ZrO_2$ 、 $TiO_2-P_2O_5-SiO_2-ZrO_2$ 等のうち、1種の複合酸化物が、70～99重量%、タンダステン、セリウム、スズの元素よりなる群から選ばれた少なくとも1種の酸化物が1～30重量%の範囲を構成してなる触媒である。

$TiO_2-P_2O_5-SiO_2$ 、 $TiO_2-P_2O_5-ZrO_2$ 、 $TiO_2-P_2O_5-SiO_2-ZrO_2$ 等の複合酸化物を調製するには、まず、タンダステン、セリウム、スズ、好ましくは0.2～1.0モル%、 $SiO_2$ および $ZrO_2$ として( $SiO_2+ZrO_2$ ) 1～5.5モル% (いずれも $TiO_2+P_2O_5+SiO_2+ZrO_2=100$ モル%に對して)の範囲を構成してなる三元系および四元系複合酸化物である。

つぎに、 $TiO_2-P_2O_5-SiO_2$ 、 $TiO_2-P_2O_5-ZrO_2$ および $TiO_2-P_2O_5-SiO_2-ZrO_2$ 等の複合酸化物と共に用いる触媒成分として、タンダステン、セリウム、スズの酸化物のなかから選ばれるのが好ましい。これらの酸化物はそれ自身耐熱性

で炭素を生成せしめ、この炭素物を予別後水化する。得られたケークを乾燥後150～800度で好ましくは300～750度で焼成せしめる方法。

③ オルトタン酸あるいはメタタン酸の水溶液にコロイド状シリカを添加した後リソ酸を添加し混合する。この混合物にアンモニアを添加、中和して炭素物を生成せしめ、この炭素物を予別後水化する。得られたケークを乾燥後150～800度で好ましくは300～750度で焼成せしめる方法。

この方法は具体的に以下のごとく実施される。すなわち、上記タンダステン、リン酸およびケイ素酸の化合物を所定量になるようにとり、酸性の水溶液状態またはゾル状態でタンダステン、リンおよびケイ素を酸化物換算して1～50%の濃度とし、10～100度で保つ。その中へ攪拌下中和剤としてアンモニア水を滴下し、10分間をいし3時間、pH4～10度でタンダ、リンおよびケイ素よりなる炭素化合物を生成せし

め、尹別し、よく洗浄したのち80～140度で1～10時間乾燥し、150～800度で好ましくは300～750度で1～10時間焼成して $TiO_2-P_2O_5-SiO_2$ を得ることができる。

$TiO_2-P_2O_5-2ZrO_2$ および $TiO_2-P_2O_5-SiO_2-ZrO_2$ についても $TiO_2-P_2O_5-SiO_2$ と同様に調製することができる。

つぎに、上記複合酸化物と共に用いる触媒成分の出発原料としてタンダステン酸として、酸化タンダステン、パラタンダステン酸アンモニウム、タンダステン酸希液、などから選ぶことができ、セリウム源として酸化セリウム、硝酸セリウム、硝酸セリウムアンモニウム、硝酸セリウムアンモニウムなどから選ぶことができ、スズ源として酸化スズ、スズ酸、硝酸スズ、塩化スズ、炭酸スズ、硫酸スズなどから選ぶことができる。

本発明にかゝる触媒調製法として一例を示せば、 $TiO_2-P_2O_5-SiO_2$ とタンダステンを含む場合、上述の方法で得た $TiO_2-P_2O_5-SiO_2$ の粉体と、必

ずアルミナ、アルミナ、ジルコニア、石こう、ホウ砂等を添加することにより、触媒の機械的強度を向上させることができる。

触媒形状として、ペレット状、パイプ状、板状、棒状、リボン状、板板状、ドーナツ状、その他一体化成型されたものなどが適宜選ぶことができる。又、コージュライト、ムライトあるいはシリカ-アルミナ等の格子状の担体および金属等の金属基体上に触媒成分を被覆する触媒調製法も採用できる。

本発明の $NO_x$ 除去方法は処理の対象となる排ガスの種類、性状によつて異なるが、まずアンモニア( $NH_3$ )の添加量は、 $NO_x$ 1モル当り0.5～3モルが好ましい。過剰の $NH_3$ は未反応分として排出されないうち留置しなければならぬからである。次に処理温度は150～800度、特に400～700度が好ましく、空間速度は1,000～100,000 $hr^{-1}$ 、特に3,000～30,000 $hr^{-1}$ の範囲が好適である。処理圧力は特に限定はないが0.1～1.0 $kg/cm^2$ の範囲が

要ならば、バインダー、補強料等を混合し、タンダステン化合物を含む水溶液、もしくは、母液、あるいはエタノール-アルミナ水溶液等を添加して、ニードでよく攪りさらに適当な水を追加し、その混合物を押し出機で任意の形状に成型する。ついで成型物を20～150度で乾燥し、300～800度で1～10時間焼成して触媒を得ることができる。また別法として、 $TiO_2-P_2O_5-SiO_2$ の粉体を予め任意の形状に成型し、乾燥、焼成した後、これにタンダステン成分を含むあるいは焼付により担持させる方法が採用できる。

上述の触媒調製法において、パイダーとして、ポリエチレングリコール、デンプン、グラファイト、ポリクリルアミド、ポリビニルアルコール、メタセロール等のセルロース類等の可燃性有機高分子化合物を添加することにより、成型性をよくすることができる。また、補強剤として、ガラス繊維、ノタル繊維、カーボン等の無機繊維、粘土、シリカ、シリカー

好ましい。

以下に実施例および比較例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものでない。

#### 実施例1

$TiO_2-P_2O_5-SiO_2$ を以下に述べる方法で調製した。

水200gに4%塩化チタン( $TiCl_4$ )1.0 $kg$ を氷冷条件下、徐々に滴下し、次にスノーテックス-0(日産化学製シリカゾル、 $SiO_2$ として20～21重量%含有)31.5 $kg$ を加え、よく攪拌した後リン酸( $H_3PO_4$ )0.27 $kg$ を加えた。これを温度約30度で維持しつつ、よく攪拌しながらアンモニア水を徐々に滴下し、pHが約7になるまで加え、さらにそのまま放置して2時間加熱した。得られた炭化化合物を尹濾、水洗後120度で5時間乾燥し、550度で5時間焼成した。かくして得られた炭素物を粉砕し、以下の触媒調製に供した。

粉体の組成は、炭化物として $TiO_2:P_2O_5:SiO_2$

した水溶液 100 ml を加え、よく攪拌しながらアンモニア水を徐々に滴下し、pH が約 4 になるまで加える。その後リン酸アンモニウム  $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  2.03 g を溶解した水溶液 100 ml を加え、よく攪拌した後アンモニアを pH が約 7 になるまで加え、そのまま放置して 15 時間、熟成した。得られた共沈物を濾過、水洗後 120℃ で 5 時間乾燥し、550℃ で 5 時間焼成した。かくして得られた焼成物を粉砕し、以下の触媒調製に供した。粉体の組成は、酸化物として  $\text{TiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 : 2\text{rO}_2 = 75 : 5 : 20$  (モル比) である。

上記の粉体 1 kg にメチルセルロース 20 g を加え、よく混合した後、乾燥 25 g を溶解した水溶液 200 ml を加えた。ニーダーでよく混合し攪り合わせ、さらに適量の水を加えつつ練った後、押出機で直径 4 mm 長さ 5 mm の円柱状ペレットに成型し、120℃ で 6 時間乾燥後、空気中 450℃ で 5 時間焼成した。このペレットをパラタングステン酸アンモニウム層底に設置し

＝ 83 : 2 : 15 (モル比) である。  
上記の粉体 1 kg にメチルセルロース 20 g を加え、よく混合した後、パラタングステン酸アンモニウム  $(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  12.9 g を含むエタノールアミン水溶液 200 ml を加えた。ニーダーでよく混合し、乾燥 25 g を加えよく攪り合わせた。  
さらに適量の水を加えつつ練った後、押出機で直径 4 mm、長さ 5 mm の円柱状ペレットに成型し、120℃ で 6 時間乾燥後、空気中 700℃ で 5 時間焼成した。得られた触媒の組成は  $(\text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2) : \text{WO}_3 = 90 : 10$  (重量%) であり、BET 比表面積は 150  $\text{m}^2/\text{g}$  であった。

実施例 2  
 $\text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - 2\text{rO}_2$  を以下に述べる方法で調製した。  
水 150 g に酸度チタニルの酸度水溶液 ( $\text{TiO}_2$  として 250 g/l、全酸度 1200 g/l を含有) 24.0 g を氷浴中で、徐々に滴下し、次に調製ジラルニル  $(2\text{rO}(\text{NO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  5.35 g を溶解

で、 $\text{WO}_3$  として 10 重量% 添加し、120℃ で 6 時間乾燥後、空気中 700℃ で 5 時間焼成した。得られた触媒の BET 比表面積は 110  $\text{m}^2/\text{g}$  であった。

比較例 1  
市販のアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  の粉末を用いて、実施例 2 に準じて触媒を調製した。得られた触媒の BET 比表面積は 50  $\text{m}^2/\text{g}$  であった。

比較例 2  
市販のシリカの粉末を用いて、実施例 2 に準じて触媒を調製した。得られた触媒の BET 比表面積は 160  $\text{m}^2/\text{g}$  であった。

比較例 3  
市販の酸化ジルコニウムの粉末を用いて、実施例 2 に準じて触媒を調製した。得られた触媒の BET 比表面積は 15  $\text{m}^2/\text{g}$  であった。

比較例 4  
市販のアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  およびシリカの粉末を混合した後、リン酸アンモニウムを加え、実施例 2 に準じて、実施例 2 と同じ触媒組成を

注：上記組成に於いて ( ) はモル比を示し、( ) は重量%を示す。

触媒	組成		組成		組成		組成		組成		組成	
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	
実施例 1	$(\text{Ti}^+\text{O}_2(83)\text{F}_2\text{O}_2(2)\text{B}_2\text{O}_3(15)) \cdot (\text{H}_2\text{O}) +$ $\text{WO}_3(10)$		86	88	88	87	83	78	69			
	$(\text{Ti}^+\text{O}_2(75)\text{F}_2\text{O}_2(5)\text{Zr}^+\text{O}_2(20)) \cdot (\text{H}_2\text{O}) +$ $\text{WO}_3(10)$		85	88	90	91	84	76	67			
比較例 1	$(\text{Ti}^+\text{O}_2(100)) \cdot (\text{H}_2\text{O}) + \text{WO}_3(10)$		65	69	70	68	53	32	6			
	$(\text{B}_2\text{O}_3(100)) \cdot (\text{H}_2\text{O}) + \text{WO}_3(10)$		25	28	29	31	31	29	22			
比較例 2	$(\text{Zr}^+\text{O}_2(100)) \cdot (\text{H}_2\text{O}) + \text{WO}_3(10)$		52	56	58	59	52	47	39			
	$(\text{Ti}^+\text{O}_2(75)\text{F}_2\text{O}_2(20)\text{Zr}^+\text{O}_2(40)) +$ $\text{WO}_3(10)$		54	63	66	67	48	28	5			

(NO = 還元率%)

表 2 (NO<sub>x</sub>還元率%)

触媒	温度 (℃)		温度 (℃)		温度 (℃)		温度 (℃)	
	400	450	500	550	600	650	700	750
実施例 4	93	95	96	97	92	87	79	

実施例 5 ~ 24  
実施例 2 の調製法に準じ、混合酸化物の組成およびそれと共に用いる触媒成分の組成を変えて触媒を調製した。  
原料源としてチタニウムについては炭酸塩、リン、タングステンについてはアンモニウム塩、ジルコニウム、セリウムについては硝酸塩、ケイ素についてはシリカゾル、スズについては塩化物を用いた。  
触媒の活性試験は実施例 3 に準じて行った。

[illegible]

实例 25

本発明触媒の耐熱性を確認するために、実施例1, 2, 5、比較例1, 4の触媒について空气中700℃で500時間保持して、触媒活性の変化を、実施例3に準じて測定した。600℃で示した試験結果を図4に示した。

表 4 (NO<sub>x</sub>還元率%)

產 煤	新 品	5 0 0 時 間
美 國 例 1	8 3	8 3
“ 2	8 4	6 3
“ 5	8 2	6 2
比 較 例 1	5 3	4 2
“ 4	4 8	4 1

特許出願人、日本触媒化学工業株式会社

紅 男 國 口 山 代 理 人